



## AUSLEGESCHRIFT

1 226 560

Nummer: 1 226 560

Aktenzeichen: F 44840 IV b/12 o

Anmeldetag: 30. Dezember 1964

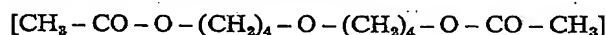
Auslegetag: 13. Oktober 1966

## 1

Es ist aus der USA.-Patentschrift 2 499 725 bekannt, 1,4-Butylenglykoldiacetat

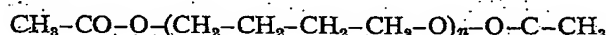


und 1,4-Dibutylenglykoldiacetat



herzustellen, indem man Tetrahydrofuran mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid umsetzt.

Es wurde nun gefunden, daß man für die Herstellung solcher Diacetylverbindungen von Butylenglykolen der allgemeinen Formel



aus Tetrahydrofuran und Essigsäureanhydrid auch Bleicherden als Katalysator verwenden kann. Insbesondere eignen sich hierfür Aluminiumhydroxysilikate oder Aluminium-Magnesium-Hydroxysilikate vom Typus des Montmorillonits, die durch Säure aktiviert sein können und z. B. unter dem Namen »Tonsil« im Handel sind. Bleicherden werden in der Industrie bekanntlich unter anderem als Katalysatoren bei der Alkylierung von Phenolen oder aromatischen Aminen oder bei der Herstellung von Acetalen verwendet. Ihre katalytische Wirkung bei der Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Essigsäureanhydrid war aber bisher noch nicht bekannt, und sie ist deswegen überraschend, weil nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen war, daß die Aufspaltung des Tetrahydrofuranrings mit Essigsäureanhydrid nur in Gegenwart stärker wirkender Chemikalien, wie z. B. von Borfluorid, möglich ist. Gegenüber diesem Katalysator haben die Bleicherden den Vorteil, daß sie wesentlich billiger sind und sich leichter handhaben lassen.

Zur Durchführung des Verfahrens läßt man Essigsäureanhydrid und Tetrahydrofuran in Gegenwart einiger Prozent Bleicherde (in der Regel weniger als 5% des Gesamtansatzes) unter gutem Durchmischen aufeinander einwirken. Die Reaktion geht schon bei Zimmertemperatur vor sich. Zur Erhöhung des Umsatzes ist es aber zweckmäßig, bei höherer Temperatur zu arbeiten, beispielsweise erhitzt man einige Zeit unter Rückfluß. Dann wird das Reaktionsgemisch von der Bleicherde abfiltriert und fraktioniert destilliert. Nach einem etwaigen Vorlauf von nicht umgesetztem Tetrahydrofuran und Essigsäureanhydrid geht zunächst 1,4-Butylenglykoldiacetat (Kp.<sub>9</sub> = 108 bis 110°C) und dann 1,4-Dibutylenglykoldiacetat (Kp.<sub>9</sub>

Verfahren zur Herstellung von Butylenglykoldiacetaten

Anmelder:

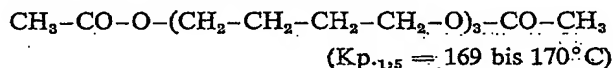
Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/M.

Als Erfinder benannt:

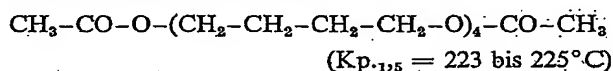
Dr. Christoph Dörfelt, Burghausen (Obb.)

## 2

= 145 bis 150°C) über. Beim Weiterdestillieren kann man noch Tributylenglykoldiacetat,



und Tetrabutylenglykoldiacetat,



isolieren. Der Destillationsrückstand hat ein Molekulargewicht von 600 bis 700 und enthält weitere Polybutylenglykoldiacetate etwa bis zum Dekabutylenglykoldiacetat.

Die Zusammensetzung des Polymergemisches ist abhängig von der Art und Menge der verwendeten Bleicherde und von der Reaktionstemperatur. Im allgemeinen wird der Anteil an Dibutylenglykoldiacetat und den höherpolymeren Diacetaten größer, wenn man weniger Katalysator verwendet oder bei niedrigerer Temperatur arbeitet.

Das Verfahren kann sowohl chargenmäßig als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Ausführung läßt man ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Essigsäureanhydrid durch ein beheiztes Rohr strömen, welches mit der Bleicherde, gegebenenfalls in Gestalt von Formkörpern, gefüllt ist.

Die nach dem Verfahren der Erfindung erhältlichen Diacetate lassen sich in bekannter Weise durch Umestern mit Methanol (vgl. USA.-Patentschrift 2 499 725 sowie »Journal of American Chemical Society«, Bd. 70, S. 1842) in die entsprechenden Dioxyverbindungen überführen. Diese sind wichtige Zwischenprodukte, aus denen man, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Polyoxyverbindungen, durch Umsetzung mit

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

Polycarbonsäuren oder deren Estern, Epichlorhydrin oder Isocyanaten höhermolekulare Produkte mit besonders wertvollen Eigenschaften, die als Kunststoffe Verwendung finden, herstellen kann.

### Beispiel 1

Man verrührt in einem Glaskolben bei Raumtemperatur 144 g Tetrahydrofuran mit 204 g Essigsäureanhydrid und 10 g einer handelsüblichen sauren Bleicherde vom Montmorillonit-Typ. Der Säuregrad der Bleicherde wird zuvor durch Titration mit Kalilauge bestimmt; 1 g braucht zur Neutralisation 14,1 mg KOH. Man entnimmt dem Reaktionsgemisch in bestimmten Zeitabständen Proben und bestimmt darin durch chromatographische Analysen den Gehalt an 1,4-Butylenglykoldiacetat und 1,4-Dibutylenglykoldiacetat. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Zeit	1,4-Butylenglykoldiacetat	1,4-Dibutylenglykoldiacetat
Nach 4 Stunden	5,8%	10,6%
Nach 30 Stunden	3,6%	22,4%
Nach 56 Stunden	5,6%	37,6%

Die Tabelle zeigt, daß die Bleicherde schon bei Raumtemperatur eine Aufspaltung des Tetrahydrofuranrings durch das Essigsäureanhydrid bewirkt und daß dabei wesentlich mehr 1,4-Dibutylenglykoldiacetat als 1,4-Butylenglykoldiacetat gebildet wird.

### Beispiel 2

In einem emaillierten Kessel von 800 l Fassungsvermögen mit Mantelheizung, Rührer und Rückflußkühler werden 316,8 kg Tetrahydrofuran, 448,8 kg Essigsäureanhydrid und 15,3 kg einer sauren Montmorillonit-Erde (Handelsbezeichnung »Tonsil«) miteinander verrührt. 1 g der Bleicherde braucht zur Neutralisation 50,0 mg KOH. Der Kessel wird unter Rühren langsam angeheizt. Nach 2½ Stunden beträgt die Innentemperatur 86°C, und ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Essigsäureanhydrid siedet stark unter Rückfluß.

Beim Weiterheizen läßt der Rückfluß allmählich nach und ist nach 6 Stunden bei 120°C Innentemperatur fast beendet. Man heizt noch 2 Stunden nach, wobei die Temperatur bei 160°C ansteigt. Dann

kühlt man ab und trennt das Reaktionsprodukt durch Filtrieren über eine Drucknutsche von der Bleicherde. Das Filtrat wird in einer Glaskolonne fraktioniert. Nach Abtreiben des überschüssigen Essigsäureanhydrids destillieren zunächst 125 kg 1,4-Butylenglykoldiacetat (= 16,3% der Theorie) und anschließend 373 kg 1,4-Dibutylenglykoldiacetat (= 69% der Theorie) über. Durch Umestern mit Methanol lassen sich die beiden Diacetate in 1,4-Butylenglykol bzw. 1,4-Dibutylenglykol überführen. Der Destillationsrückstand enthält Tributylenglykoldiacetat, Tetrabutylenglykoldiacetat und noch höhermolekulare Polybutylenglykoldiacetate, die sich ebenfalls in die entsprechenden Dioxyverbindungen überführen lassen.

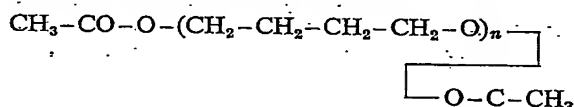
### Beispiel 3

Zur kontinuierlichen Herstellung der Diacetate füllt man ein senkrecht stehendes, mit einem Heizmantel versehenes Glasrohr von 5,5 cm Durchmesser und 1 m Länge mit einer gekörnten Bleicherde (Durchmesser eines Kornes etwa 5 mm). Durch diesen Katalysatorraum läßt man bei einer Temperatur von 40°C stündlich 143 g eines äquimolekularen Gemisches von Essigsäureanhydrid und Tetrahydrofuran von unten nach oben strömen. Das aus dem Glasrohr austretende Reaktionsgemisch enthält 9,7% 1,4-Butylenglykoldiacetat und 29,4% 1,4-Dibutylenglykoldiacetat. Die beiden Produkte lassen sich durch fraktionierte Destillation gewinnen, der dabei erhaltene Vorlauf von Tetrahydrofuran und Essigsäureanhydrid wird für einen erneuten Durchgang verwendet.

Ausbeuten und Durchsätze werden höher, wenn man an Stelle der gekörnten pulverförmige Bleicherde verwendet.

### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Butylenglykoldiacetaten der allgemeinen Formel



in der  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet, durch Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Bleicherde verwendet.